



(2000) 特 許 願 昭和 47 年 4 月 13 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発明の名称 有機リン酸エステルの製造法

2. 発 明 者 住 所 東京都中野区南台 4-25-4

氏 名 今 村 健 之 助 外 2 名

3. 特許出願人 住 所 東京都江東区亀戸 9 丁目 15 番 1 号

名 称 日 本 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司

代 表 者 棚 橋 幹 一

4. 代 理 人 住 所 〒105 東京都港区西新橋 1 丁目 2 番 9 号
三井物産館内 電話 (591) 0261 番
(2400) 氏 名 金 丸 義 男 外 務 省 特 許 係

47 036419

47. 4. 13
出願第二許
費未(四)

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 48 103567

⑬ 公開日 昭 48: (1973) 12.25

⑭ 特願昭 47-36419

⑮ 出願日 昭 47: (1972) 4. 13

審査請求 未請求 (全 6 頁)

序内整理番号 ⑤ 日本分類

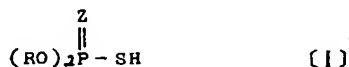
7192 44 16 E33
6512 4A 13 G1

明 細 書

1. 発明の名称 有機リン酸エステルの製造法

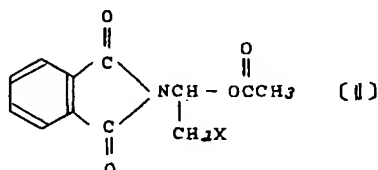
2. 特許請求の範囲

一般式:



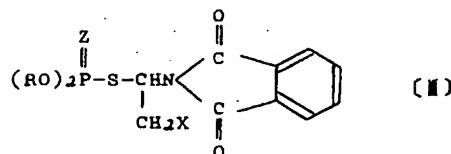
[式中、R は炭素数 1 ～ 3 個のアルキル基、Z は酸素原子または硫黄原子を表わす] で表わされる、O、O-ジアルキルチオリン酸または、ジチオリ酸と、

一般式:



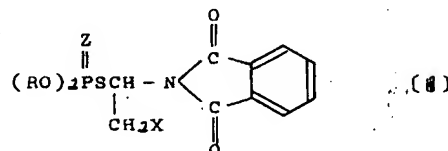
[式中、X は塩素原子、または臭素原子を表わす] で表わされ、N-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタルイミドを酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする

一般式:



[式中、R、Z、および X は上記と同じ意義を有する] で表わされる有機リン酸エステルの製造法。
2. 発明の詳細な説明

本発明は有機リン酸エステルの製造法に関するものである。更に詳しく言えば一般式:

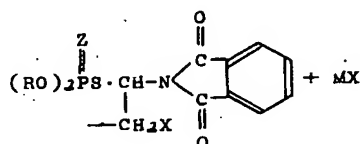
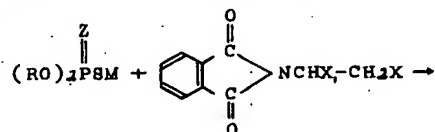


[式中、R は炭素数 1 ～ 3 個のアルキル基、Z は酸素原子、または硫黄原子、X は塩素原子または臭素原子を表わす] で表わされる有機リン酸エステル、特に O、O-ジアルキル-S-(2-ハロ-1-フタルイミドエチル)ホスホロチオエート

BEST AVAILABLE COPY

および 0,0-ジアルキル-8-(2-ハロ-1-フタールイミドエチル)ホスホロジチオエートの製造法に関する。

従来、この有機りん酸エステルは、殺虫効果の優れたものとして知られており、0,0-ジアルキルチオりん酸塩、または0,0-ジアルキルジチオりん酸塩とN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドとを反応させて製造されているものである。この反応式は次の通りである。



〔式中、Rはアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子、Mはアルカリ金属、アンモニウム、アミ

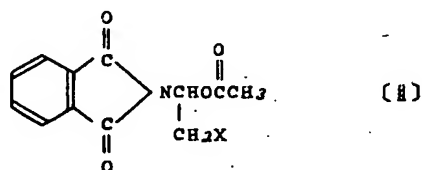
有機りん酸エステルの収率は極めて低いもので、これを工業的に製造することは容易なことではない。

本発明者等は前記有機りん酸エステルの製造法について検討したところ前記の反応式による反応に、よらない、下記に示す新規な反応を見出し、本発明を完成して以上の欠点を克服した。

即ち、本発明は、一般式：



〔式中、Rは炭素数1〜3個のアルキル基、Zは酸素原子または硫黄原子を表わす〕で表わされる0,0-ジアルキルチオりん酸または0,0-ジアルキルジチオりん酸と、
一般式：



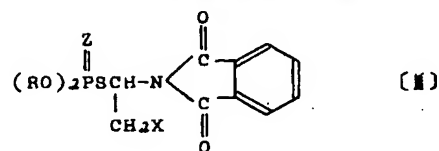
特開昭48-103567(2)

ン、Xは塩素原子または臭素原子を表わす〕

この場合、出発原料であるN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドは通常N-ビニールフタールイミドをハロゲン化するか、またはN-(2-ハロエチル)フタールイミドをハロゲン化コハク酸イミドと反応させることにより得られるものであるが、前者においては、その収率は低いのみならずN-ビニールフタールイミドを入手することが工業的には極めて不利であり、一方後者においては収率は前者ほどでないとしても、この反応自体は有利な方法とはいえず、更にN-(2-ハロエチル)フタールイミドも前者と同様の埋田等によつてN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドを工業的に得ることは困難なことであった。

かように、この有機りん酸エステルを製造するに当りN-(1,2-ジハロエチル)フタールイミドを出発原料とする前記の反応式による方法では、幾多の経路があつて、例えば、フタールイミド、または、無水フタール酸からみた目的物たる

〔式中、Xは塩素原子または臭素原子を表わす〕で表わされるN-(1-アセトオキシ2-ハロエチル)フタールイミドを酸触媒の存在下で脱酢酸反応させることを特徴とする一般式：



〔式中、R、ZおよびXは上記と同じ意義を有する〕で表わされる有機りん酸エステルの製造法である。

本発明者等の実験によると、出発原料であるN-(1-アセトオキシ2-ハロエチル)フタールイミドは、フタールイミドと1,2-ジハロエチルアセテートとの反応により容易に得られるものであつて、本発明に係る製造法は極めて工業的な方法と云うことが出来る。

本発明で使用するN-(1-アセトオキシ2-ハロエチル)フタールイミドとしては、
N-(1-アセトオキシ2-クロロエチル)フ

ターニシド

N - (1 - アセトオキシ - プロモエチル) フ

タ - ル イ ニ ド

等を導くことが出来る。

一万、他の出発原料である 0, 0 - ジアルキルチオリン酸または 0, 0 - ジアルキルジチオリン酸は、3 個までの炭素原子数を有するアルキル基をもつ前記の一般式〔I〕で表わされるものである。

次に本発明において反応を行うに当つては、酸触媒を使用することが必要であり、ここに酸触媒というのは、塩酸、硫酸、りん酸などのプロトン酸、塩化亜鉛の如き電子対受容体等であつて通常ルイス酸と呼ばれる酸のことである。それらは一価または、二価以上であつてもよい。

次に反応を行うにあつての量的関係であるが、 $0, 0$ -ジアルキルチオリン酸または、 $0, 0$ -ジアルキルジチオリン酸 1 モルに対してプロトン酸は $0.1 \sim 1.5$ モルであればよいが、その場合プロトン酸の単独使用のときは、一般に若干多く使用し不体 $0.5 \sim 1.5$ モルであり、特にそれ以上使用

なものであれば、いずれも適用可能であり、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、四塩化炭素、1,2-二塩化エタン、四塩化エチレン等があげられる。中でも前記一般式(Ⅱ)で表わされる有酸素エステル類の品質上からは、四塩化炭素、四塩化エチレン、1,2-二塩化エタンが好ましいが限定されるものではない。

上記の如き条件で反応を行つたのちは、有機層部分を通常の操作で洗浄し、溶剤を回収することにより、目的物を得ることが出来る。

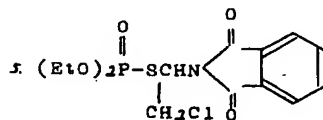
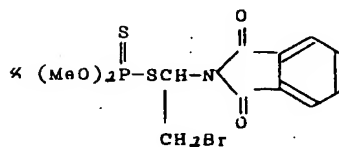
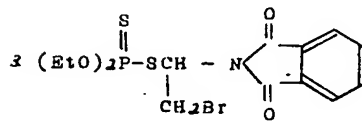
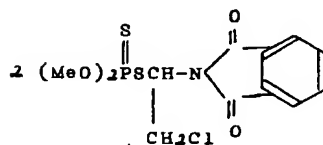
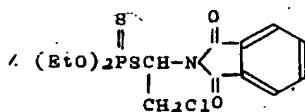
このように、本発明では、容易に調達出来る前記の化合物を出発原料とするものであり、かつその反応は比較的低温で容易に進行するため多くの場合、目的物の収率は従来に比して高く、しかも高収率の製品が得られる。

次に本証明を突應例をあげて説明する。

以下の実施例で得られる化合物を示せば次の通りである。

用しても差支へはない。また、塩化亜鉛の如き電子対受容体と併用して使用するときは、通常 $0.1 \sim 0.2$ モルが实际的で好ましい。一万他の酸として塩化亜鉛で代表される電子対受容体は前記有機りん酸 1 モルに対して $0.1 \sim 1.5$ モルは好ましい。就中 $0.5 \sim 1.0$ モルが実用的で好ましい。本発明の反応を行うに当り、温度範囲は常温から 110°C 程度まで可能であるが、好ましくは $30 \sim 70^{\circ}\text{C}$ で充分である。常温以下の場合は反応速度が遅くなるか、または進行しなくなってくるからであり、一万、加温すれば反応は速やかに進行するが、有機りん酸の熱安定性から上記の如く目下と限界がある。

反応時間は、触媒量およびその種類等によつて影響を受けるが、通常1乃至5時間で充分である。この反応は化学量論的な割合で充分行われるが、実際は前記有機りん酸が少過剰にある方が好ましい。次に本発明の反応は特に溶剤を使用しなくとも行われるが、操作上の点から適当な溶剤を用いる方がよい。溶剤としては本発明の反応に不活性

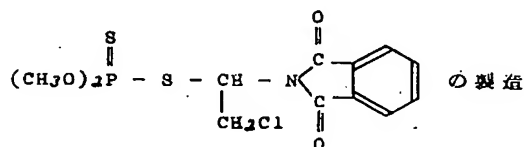


特開昭48-163567(4)

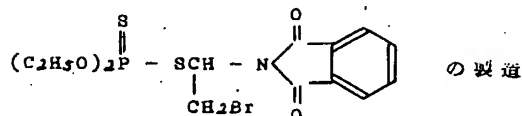
溶解した後、攪拌しながら濃硫酸9.8gを加え、充分混合し、40℃で4時間加熱する。冷却後反応物を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で、順次洗浄し、残存する、硫酸、過剰の0,0-ジエチルジチオホスフェート等を除去する。洗浄後、四塩化炭素を留去し、残留物を常圧すると、板黄色の固体0,0-ジエチル、S-(1-フタルイミド2-クロロエチル)ホスホロジチオエート37gを得る。このものの純分はガスクロマトグラフィー内標法で93%であつた。エタノールで再結晶すれば融点66℃元素分析値P=7.86% Cl=9.01% S=16.10%の結果が得られた。

(計算値 P=7.86% Cl=9.00% S=16.28%)

実施例2

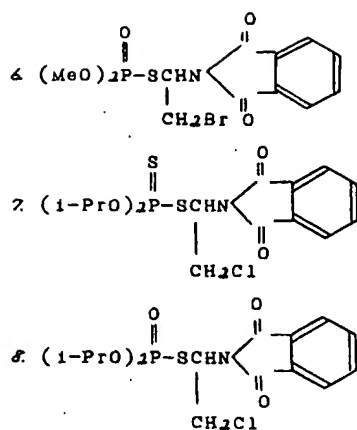


実施例3

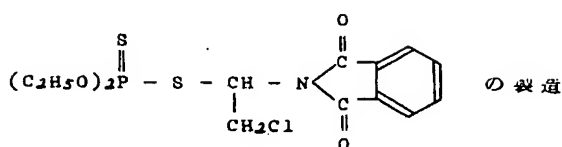


1,2-ジクロロエタン200mlに0,0-ジエチルジチオホスフェート18.6g N-(1-アセトキシ2-クロロエチル)フタルイミド31.2gを加え攪拌混合し、無水塩化亜鉛7g、濃硫酸10mlを添加して後、混合物を35~40℃に3時間加熱し、反応を終了する。冷却後、反応物を分液漏斗に移し、塩酸、炭酸ソーダ、水の順に洗浄して、1,2-ジクロロエタンを留去すると黄褐色の固状液体40gを得る。

ベンゼン-ヘキサン系で再結晶すれば、板黄色結晶34gを得た。融点73.2~74.6℃元素分析値は、P=7.03% Br=18.1% S=14.5%であり0,0-ジエチル、S-(1-フタルイミド2-プロモエチル)ホスホロジチオ



実施例1



四塩化炭素200mlに0,0-ジエチルジチオホスフェート9.5g、N-(1-アセトキシ2-クロロエチル)フタルイミド26.7gを加え、攪拌

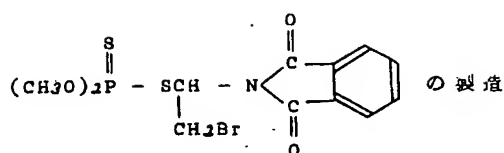
四塩化炭素200mlに0,0-ジメチルジチオホスフェート16.6g、N-(1-アセトキシ2-クロロエチル)フタルイミド26.7gを加え攪拌溶解した後、攪拌しながら濃硫酸9.8gを加え、充分混合し、40℃で4時間加熱する。冷却後反応物を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で順次洗浄し、残存する酸性成分を除去する。洗浄後、四塩化炭素を留去すれば0,0-ジメチルS-(1-フタルイミド2-クロロエチル)ホスホロジチオエートの黄色粘濁液35gを得る。寒剤で常圧すると薄黄色の固体となる。ガスクロマトグラフィー内標法で純分は88.3%、ベンゼン-ヘキサン系で再結晶すると白色の結晶・融点76.7℃、元素分析でP=8.39% Cl=9.67% S=17.3%の結果が得られた。

(計算値 P=8.47% Cl=9.69% S=17.53%)

特開昭48-103567(5)

エートの計算値 (P = 7.07% Br = 18.23% S = 14.63%) と一致した。

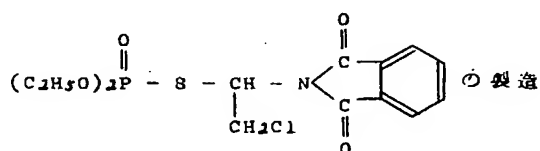
実施例 4



1,2-ジクロロエタン 200 ml に 0,0-ジメチルジチオホスホン 15.8 g N-(1-アセトキシ-2-ブロモエチル)フタルイミド 31.2 g を加え攪拌混合し、次いで炭酸水 9.8 g を添加しよく攪拌混合しながら、35-40℃ に 3 時間加熱する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗滌し残存酸性成分を除去する。洗滌後、1,2-ジクロロエタンを留去すると茶褐色油状な液体 3.6 g を得る。エタノールの少量を加えて溶剤で冷却すれば融点 95-100℃ の結晶を得る。再びベンゼン-ヘキサン系で再結晶すると、融点 103℃ の白色結晶、元素分析値は、P = 7.52% Br =

S = 15.21% で、0,0-ジイソプロピル S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)ホスホロジチオエートの計算値 (P = 7.34% Cl = 8.40% S = 15.20%) と一致した。

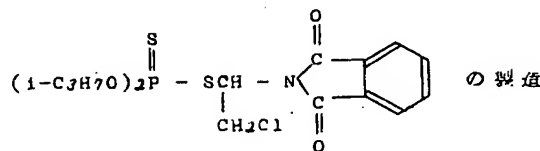
実施例 5



四塩化炭素 200 ml に、0,0-ジエチルチオホスホン 17.9 g、N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)フタルイミド 26.7 g を加え攪拌混合し、次いで炭酸水 10 g を添加し、よく攪拌しながら、45℃ に 4 時間加熱する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗滌し酸性成分を除去した後、四塩化炭素を留去すると、淡黄色油状の液体 0,0-ジエチル S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)ホスホロジチオエート 3.6 g を得る。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製

し、元素分析値は計算値と一致した。
分析値 P = 8.15% Cl = 9.42% S = 8.36%
計算値 P = 8.20% Cl = 9.39% S = 8.49%

実施例 6



テトラクロロエチレン 250 ml に 0,0-ジイソプロピルジチオホスホン 21.4 g、N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)フタルイミド 26.7 g を加え攪拌混合し、炭酸水 12 g を添加し、混合物を攪拌しながら 50℃ で 5 時間加熱して、反応を完結させる。冷却後、水、2% 苛性ソーダ、及び水の順に洗滌した後テトラクロロエチレンを減圧留去すれば、淡黄色油状の液体 3.4 g を得た。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製し、元素分析値は計算値と一致した。

し、元素分析値は計算値と一致した。

分析値 P = 8.15% Cl = 9.42% S = 8.36%

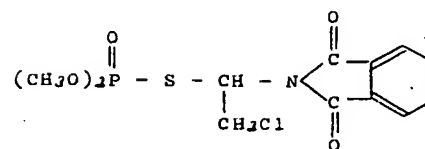
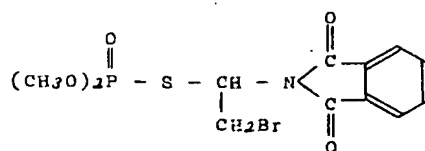
S = 8.36%

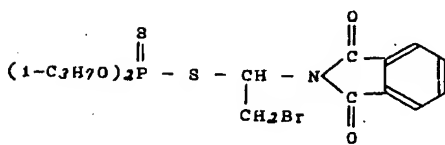
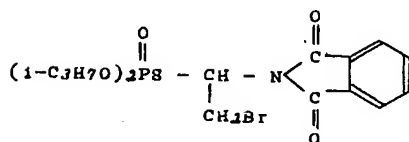
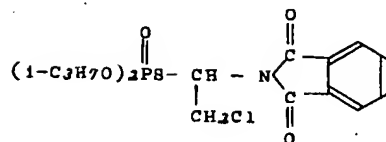
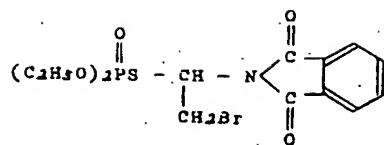
計算値 P = 8.20% Cl = 9.39% S = 8.49%

S = 8.49%

実施例 7

実施例 6 と同様な方法で、次の化合物が得られることを確認した。





5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 委任状	1 通
(4) 願書副本	1 通

本行
附録

6. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発明者

住所 千葉県船橋市高根台町2丁目1番2号

氏名 奈 部 川 , 藤 吉

住所 東京都江戸川区小松川1-10

氏名 高 田 正 郎

(2) 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内

氏名 本 間 良 之

同 所 朝 内 忠 夫

同 所 八 木 田 茂

同 所 浜 野 孝 雄

同 所 森 田 哲 二

BEST AVAILABLE COPY